

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-310382

(43)Date of publication of application : 04.11.1994

(51)Int.Cl.

H01G 9/04

H01G 9/02

H01G 9/05

H01G 9/08

(21)Application number : 05-101363

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 27.04.1993

(72)Inventor : NAITO KAZUMI
MURAKOSHI YOSHIHIKO

(54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To relax the effect of thermal stress on a solid electrolytic capacitor when it is sealed up with resin so as to prevent cracks from being produced inside a semiconductor layer by a method wherein the semiconductor layer is kept at temperatures higher than a resin molding temperature after it is formed.

CONSTITUTION: A dielectric oxide film layer, a semiconductor layer, and a conductive layer are successively formed on the surface of an anode base made of a metal having valve action, and the above anode base mounted with the layers is sheathed with resin and set into a solid electrolytic capacitor. At this point, the semiconductor layer is kept at a temperature higher than a resin curing temperature before resin is cured but after the semiconductor is formed. The semiconductor layer is made to rise by stages to a temperature higher than a resin molding temperature. It is preferable that the semiconductor is kept at high temperatures for a few hours to tens of hours. By this setup, a solid electrolytic capacitor excellent in heat resistance can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3493042

[Date of registration] 14.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-11273

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 19.06.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-310382

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 C	9/04	3 0 7	9375-5E	
	9/02	3 3 1	9375-5E	
	9/05	G	9174-5E	
	9/08	C	9174-5E	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-101363	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成5年(1993)4月27日	(72)発明者	内藤 一美 東京都大田区多摩川2丁目24番25号 昭和 電工株式会社総合技術研究所内
		(72)発明者	村越 佳彦 東京都大田区多摩川2丁目24番25号 昭和 電工株式会社総合技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 寺田 賢

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【構成】 弁作用金属の陽極基体に誘電体酸化皮膜層、半導体層、導電体層を順次形成し、樹脂封口するに際し、半導体層形成後に半導体層を樹脂封口硬化温度より高温に保持して固体電解コンデンサを製造する。

【効果】 耐熱性能の良好な固体電解コンデンサを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弁作用を有する金属からなる陽極基体の表面に、誘電体酸化皮膜層、半導体層および導電体層を順次形成し、しかる後に樹脂を硬化して外装する固体電解コンデンサの製造方法において、前記半導体層を形成後であって樹脂を硬化する前に、該半導体層を前記樹脂硬化温度より高温に保持することを特徴する固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性能の良好な固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に固体電解コンデンサの素子は、弁作用金属からなる陽極基体に酸化皮膜層を形成し、この酸化皮膜層の外側に対向電極として二酸化マンガンなどの半導体層を形成している。さらに接触抵抗を減らすために導電ペースト等の層を設けて導電体層を形成している。そして、この固体電解コンデンサの素子は、耐熱性や耐湿性を付与するために、一般にエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の高分子の封止材料で樹脂外装が形成され、実用に供せられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した封止材料で外装した場合、樹脂の封止時の熱応力により、半導体層内部にクラックが生じるという問題があり、その結果、作製した固体電解コンデンサの耐熱性が劣化するという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述した問題を解決するためになされたもので、弁作用を有する金属からなる陽極基体の表面に、誘電体酸化皮膜層、半導体層および導電体層を順次形成し、しかる後に樹脂を硬化して外装する固体電解コンデンサの製造方法において、前記半導体層を形成後、該半導体層を前記樹脂硬化温度より高温に保持して固体電解コンデンサを製造する方法にある。高温に保持する時期は、半導体層形成後であって、樹脂硬化前の適当な時期が選ばれる。又、樹脂硬化が温度を変えて行われる場合には、実質的な最高硬化温度より高温に保持する必要がある。

【0005】以下、本発明の固体電解コンデンサの製造方法について説明する。本発明の固体電解コンデンサの陽極として用いられる弁作用金属としては、例えばアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタンおよびこれらを基質とする合金等、弁作用を有する金属がいずれも使用できる。

【0006】陽極基体の表面に形成する誘電体酸化皮膜層は、陽極基体表面部分に設けられた陽極基体自体の酸化物層であってもよく、あるいは陽極基体の表面上に設けられた他の誘電体酸化物の層であってもよいが、特に

陽極弁金属自体の酸化物からなる層であることが望ましい。いずれの場合にも酸化物層を設ける方法として、従来公知の方法を用いることができる。

【0007】また、本発明において使用する半導体層の組成および作製方法は特に制限はないが、コンデンサの性能を高めるためには二酸化鉛もしくは二酸化鉛と硫酸鉛を主成分とした半導体層（特開昭62-185307、特開昭63-51621）、あるいは電導性高分子を用いた半導体層（特開昭60-37114）などを採用することができる。

【0008】本発明においては、前述した半導体層を形成した後、該半導体層を後述する樹脂外装温度（硬化温度）より高温に保持することが肝要である。また、前述した半導体層の保持温度は、低温から樹脂外装温度より高温に段階的に昇温させ保持してもよい。段階的に昇温して高温保持することにより、急激な昇温による熱衝撃を緩和できる。

【0009】いずれの場合でも高温での保持時間は、数時間から数十時間であり、予備実験により最適値が決定される。

【0010】本発明における導電体層は、半導体層上に半田もしくは導電ペーストを接触させることによって形成される。本発明の導電ペーストとして、従来公知の導電ペーストを一種以上使用することができる。

【0011】次に本発明の樹脂外装は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の公知の高分子によりディッピング、キャスト、モールド、ポット、粉体塗装等の公知の方法により形成されるが、いずれの場合にも樹脂外装の封止硬化温度は、前述した半導体層形成後の半導体層の保持温度よりも低くすることが肝要である。

【0012】

【作用】弁作用金属の陽極基体の表面に、誘電体酸化皮膜層、半導体層、導電体層を順次形成した後、樹脂を硬化して外装する際に、半導体層形成後に半導体層を樹脂外装温度より高温に保持することによって、半導体層内部が熱的に安定になり、樹脂の封止時の熱応力の影響を緩和することができ、その結果、半導体層内部のクラックの発生を防ぐことができるものと考えられる。さらに、耐熱性試験時にクラックの進行による誘電体酸化皮膜層の劣化が進まず漏れ電流増加を防ぐものと考えられる。

【0013】

【実施例】以下、実施例および比較例を示して本発明をさらに詳しく説明する。

【0014】実施例1～4および比較例1～4

りん酸とりん酸アンモニウム水溶液中で化成処理して表面に誘電体酸化皮膜層を形成した45μF/cm²のアルミニウムエッチング箔（以下、化成箔と称する。）の小片5mm×3mmを用意した。この化成箔の端から2

mm×3mmの部分に陽極部とし、残りの3mm×3mmの部分に酢酸鉛三水合物1.0モル/lの水溶液に浸漬した。この化成箔を陽極側に、ステンレス箔を陰極側にとし、5Vで電解酸化を行った。3時間後、化成箔上に形成された二酸化鉛からなる半導体層を形成した素子を240点用意し、実施例1～4、比較例1～4の各試験例に30点ずつ割り当て、表1に示した条件で半導体層の乾燥・高温保持を行った。次いで各例の素子全てに市販のカーボンペーストおよび銀ペーストを積層し導電層とした後、実施例1、2と比較例1、2では素子をリードフレームに載置した後、日東電工(株)製のエポキシ樹脂MPシリーズでトランスファー成形を行い、165℃で5時間硬化することによって外装封口した。又、実施例3、4と比較例3、4では、素子の陽極側と導電層側にリード線を各々熔接と導電ペーストで接続した後、日本チバガイギー(株)製エポキシ樹脂XNR1213でディッピングを1回行い、硬化を150℃で2時間行って外装封口し固体電解コンデンサを作製した。

【0015】実施例5、6および比較例5、6
実施例1と同様な化成箔を、酢酸鉛三水合物2.4モル/lの水溶液と過硫酸アンモニウム4モル/lの水溶液の混合液に浸漬し、60℃で30分反応させ、誘電体酸化皮膜層上に生じた二酸化鉛と硫酸鉛からなる半導体層を水で充分洗浄した後120℃で1時間減圧乾燥した。このような反応、洗浄、乾燥の操作を3回行った素子を120点用意し、実施例5、6および比較例5、6の各試験例に30点ずつ割り当て、表1に示した条件で半導体層の乾燥・高温保持を行った。次いで実施例1と同様な条件で導電層および樹脂外装を行い、固体電解コン

デンサを作製した。

【0016】実施例7、8

実施例3、4と同様に導電層まで形成した素子30点を2組用意し、その内の1組について実施例7では昭和(株)製フェノール樹脂BRS-330でディッピングを行い160℃で7時間硬化を行い外装封口して固体電解コンデンサを作製した。又、実施例8では残りの1組の素子について東都化成(株)製ジアリルフタレート樹脂ダブトートでディッピングを行い、160℃で3時間硬化を行って外装封口し、固体電解コンデンサを作製した。

【0017】実施例9、10及び比較例7、8

実施例1と同様な化成箔を、トルエンスルホン酸10wt%、ポリビリジクロライド2wt%、ピロール10wt%含有した水溶液に浸漬し、陰極を白金として6時間電解重合を行い、化成箔表面にスルホン基をドーピングしたポリピロールからなる半導体を形成した。このような電解重合操作を3回行った素子を120点用意し、実施例9、10および比較例7、8の各試験例に30点ずつ割り当て、表1に示した条件で半導体層の乾燥・高温保持を行った。次いで全素子を市販のカーボンペースト次いで銀粉35wt%、ポリピロール粉55wt%、アクリル樹脂10wt%からなる導電ペーストを積層し導電層を形成した後、素子の陽極側と導電層側にリード線を各々熔接と導電ペーストで接続した。さらに日本ベルノックス(株)製粉体エポキシ樹脂PCE273で5回粉体塗装を155℃で行い、さらに155℃で2時間硬化し外装封口した。

【0018】

【表1】

	半導体層の乾燥・高温保持条件
実施例 1	170℃で5時間
〃 2	125℃で2時間その後165℃で10時間その後170℃で3時間
〃 3	165℃で10時間その後170℃で1時間
〃 4	125℃で2時間その後160℃で8時間その後170℃で4時間
〃 5	170℃で5時間
〃 6	125℃で2時間その後165℃で10時間その後170℃で3時間
〃 7	165℃で10時間その後170℃で1時間
〃 8	125℃で2時間その後160℃で8時間その後170℃で4時間
〃 9	160℃で10時間
〃 10	125℃で2時間その後160℃で5時間その後165℃で2時間
比較例 1	160℃で5時間
〃 2	125℃で2時間
〃 3	150℃で2時間
〃 4	125℃で2時間
〃 5	160℃で5時間
〃 6	125℃で2時間
〃 7	155℃で10時間
〃 8	125℃で2時間その後155℃で5時間

【0019】実施例1～10、比較例1～8で作製した固体電解コンデンサの初期特性および半田耐熱性テスト（230℃30秒のリフロー通過テスト）後の性能を表2に示し耐熱性を評価した。表2の結果から、半導体層の高温保持温度を樹脂外装温度より高くした固体電解コ

ンデンサ素子の耐熱性は、比較例より著しく改善されていることがわかる。

【0020】

【表2】

	初 期 値			耐 熱 試 験 後		
	容量 μF	DF	LC μA	容量 μF	DF	LC* 不良個数
実施例1	3.2	0.9	0.03	3.1	0.9	0/30
〃 2	3.2	0.9	0.03	3.1	0.9	0/30
〃 3	3.2	0.9	0.03	3.1	0.9	0/30
〃 4	3.2	0.9	0.03	3.1	0.9	0/30
〃 5	3.5	1.0	0.02	3.4	0.9	0/30
〃 6	3.5	1.1	0.02	3.4	0.9	0/30
〃 7	3.2	1.0	0.03	3.1	0.9	0/30
〃 8	3.2	0.9	0.03	3.1	0.9	0/30
〃 9	3.0	1.5	0.18	2.8	1.7	1/30
〃 10	3.0	1.5	0.18	2.8	1.7	2/30
比較例1	3.2	0.9	0.03	3.0	0.9	7/30
〃 2	3.2	0.9	0.03	3.0	0.9	5/30
〃 3	3.2	0.9	0.03	3.0	0.9	6/30
〃 4	3.2	0.9	0.03	3.0	0.9	6/30
〃 5	3.5	1.0	0.02	3.2	0.9	7/30
〃 6	3.5	1.1	0.02	3.2	0.9	5/30
〃 7	3.0	1.5	0.19	2.5	2.4	18/30
〃 8	3.0	1.5	0.18	2.5	2.8	23/30

* LCが $1\mu A$ 以上を不良とする。

【0021】

【発明の効果】以上のように、本発明の固体電解コンデンサの製造方法によれば、半導体層の高温保持温度が樹

脂外装封止硬化温度より高くなっているため耐熱性能の良好な固体電解コンデンサを作製することができる。